

#2  
PCT/JP 03/13603

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

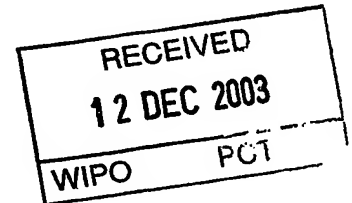
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 1 4 6 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 1 4 6 8 ]

出 願 人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

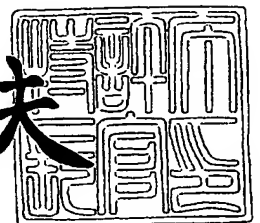


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 9 2 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 4520118

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41M 05/00

【発明の名称】 インクジェット記録方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 中澤 広一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 城田 勝浩

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 インクジェット記録方法****【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 予め記録媒体に反応液を付与させてから着色顔料インクを付与する工程を有するインクジェット記録方法であって、前記記録媒体の上面又は上方で前記反応液と前記着色顔料インクを接触させる第1ステップと、前記反応液と前記着色顔料インクが接触した界面で瞬時に凝集膜を形成させる第2ステップと、分散状態にある顔料粒子を前記凝集膜上に凝集及び／又は堆積させるプロセスと、前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスと、前記凝集膜を前記記録媒体の表面に定着させるプロセスをほぼ同時に進行させる第3ステップとを含み、これらのステップにより画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、インクジェット記録方法、とりわけ普通紙に対して高画質なカラー画像が得られるインクジェット記録方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

インクジェット記録方法は、記録液（インク）の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度及び高品質の画像を高速で記録できる（特許文献1～3参照）。

**【0003】**

しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止や目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸

点溶剤を含有したものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、インクが記録紙の内部に浸透してしまい、十分な画像濃度が得られなかったり、記録媒体（記録紙）表面の填料やサイズ剤の不均一な分布によると思われる画像濃度の不均一が生じたりした。

#### 【0004】

また、特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが、定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界の部分では、色が滲んだり、不均一に混じり合って（以下ブリーディングという）満足すべき画像が得られなかった。

#### 【0005】

ブリーディングを改善する手段の一つとして、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加するインクを用いることが開示されている（特許文献4参照）。しかし、前者の方法では、インクの記録紙への浸透性が向上し、ブリーディングはある程度抑えられるものの、インクの着色剤が記録紙の奥深くまで浸透してしまうため、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下したり、記録媒体の裏面に画像が裏抜けて見える等の不都合があった。また、記録紙表面に対する濡れ性が向上するためインクが広がり易く、解像性の低下をきたしたり、滲みが発生したりして好ましくないものであった。

#### 【0006】

更に、記録インクの噴射に先立って記録紙上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が開示されている。例えば、記録媒体上に予めカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの溶液を噴射してから印字する方法が提案されている（特許文献5参照）が、ブリーディングは改善されるものの、溶液自体の乾燥性が悪く、定着性が低くなる問題が懸念される。

#### 【0007】

そしてこれを改善するために、1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを記録する方法（特許文献6参照）が、また、コハク酸等を含有した酸性液体を付着さ

せた後、インクを記録する方法（特許文献7参照）が、更に染料を不溶化する液体を記録前に付着させる方法が開示されている（特許文献8参照）。

#### 【0008】

しかし、前記何れの場合においてもブリーディングはある程度抑えられるものの、記録媒体内に反応液が浸透して、記録媒体中に存在且つ媒体表面からなくなった後に着色インクを付与するため、殆どの反応は記録媒体中で起こるために発色性が向上しない問題と、記録媒体の裏面で着色剤が視認される裏抜けの問題があった。

#### 【0009】

以上のように反応液が記録媒体上にあるときにインクと反応させると定着性が悪く、反応液が記録媒体中にあるときにインクと反応させると発色性が悪い問題が懸念されている。

#### 【0010】

また、多価金属イオンとカルボキシル基の反応を利用してブリーディングを防止する提案がなされている（特許文献9参照）が、この場合においても、多価金属イオンを含有した液体を記録媒体に含浸させてから着色インクと反応させるために、ブリーディングはある程度抑えられるものの、着色インクが記録媒体に対して浸透性が高い場合は、発色性の低下及び裏抜けの問題が、逆に浸透性が低い場合は定着に時間がかかる問題が懸念される。更に、また、顔料と樹脂エマルジョンと多価金属塩による反応によりブリーディングを改善する提案をしている（特許文献10参照）が、基本的な概念は特許文献9とほぼ同じである。

#### 【0011】

一方、印字するタイミングを提案したものとしては、例えば、反応液を記録媒体に塗布してから、塗布した部分の記録媒体の調子を整えることで、高品質な印字を得ることができる印字方法が開示されている（特許文献11参照）。しかし、記録媒体の調子を整えることについて、反応液が吸収と浸透を通して記録媒体と相互作用するのに要する時間と定義して、前記時間が経過してから着色インクを記録媒体に塗布するとしているが、相互作用に関する条件が明確に記述されていない。

## 【0012】

## 【特許文献1】

特公昭61-59911号公報

## 【特許文献2】

特公昭61-59912号公報

## 【特許文献3】

特公昭61-59914号公報

## 【特許文献4】

特開昭55-65269号公報

## 【特許文献5】

特開56-89595号公報

## 【特許文献6】

特開昭63-29971号公報

## 【特許文献7】

特開昭64-9279号公報

## 【特許文献8】

特開昭64-63185号公報

## 【特許文献9】

特開平5-202328号公報

## 【特許文献10】

特開平9-207424号公報

## 【特許文献11】

特開平7-195823号公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上、述べてきたように、ブリーディングを改善する手段の一つとして、着色インクと反応液を用いた提案は種々されているが、何れの場合においてもブリーディングはある程度は改善されるものの、定着性を重視した場合は発色性が低下し、発色性を重視した場合は定着性が低下し、ブリーディングを防止するとともに

に定着性と発色性を同時に満足する提案がなされていないのが現状である。

#### 【0014】

本発明は、この点を鑑みてなされたものであり、その目的は、インクジェット法で普通紙に印字を行う際の大きな課題であるブリーディングを改善しつつ、定着性と発色性のどちらも犠牲にすることなく、また、記録媒体における着色インクの裏抜けの課題も満足し、且つ高速印字できるインクジェット記録方法を提供することにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明に係る一態様は、予め記録媒体に反応液を付与させてから着色顔料インクを付与する工程を有するインクジェット記録方法であって、前記記録媒体の上面又は上方で前記反応液と前記着色顔料インクを接触させる第1ステップと、前記反応液と前記着色顔料インクが接触した界面で瞬時に凝集膜を形成させる第2ステップと、分散状態にある顔料粒子を前記凝集膜上に凝集及び／又は堆積させるプロセスと、前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスと、前記凝集膜を前記記録媒体の表面に定着させるプロセスをほぼ同時に進行させる第3ステップとにより画像形成することを特徴としたインクジェット記録方法を提供する。

#### 【0016】

また、本発明は下記の発明を提供する。

1. 反応液は多価金属イオンを含有し、該反応液中の多価金属イオンの総電荷濃度は、着色顔料インク中の多価金属イオンと反応する逆極性イオンの総電荷濃度の2倍以上である前記のインクジェット記録方法。

2. 記録媒体に対する反応液の吸収係数 $K_{as}$ と、該記録媒体に対する着色顔料インクの吸収係数 $K_{ai}$ との関係が、

$$K_{as} < 1.5 \times K_{ai}、好ましくは$$

$$K_{as} < 2.0 \times K_{ai}$$

である前記のインクジェット記録方法。

3. 記録媒体に対する反応液の塗れ時間 $T_w$ と、該反応液と着色顔料インクを前



記録媒体に付与する時間差  $T_d$  との関係が、

$$T_d < 2.0 \times T_w、好ましくは$$

$$T_d < 1.0 \times T_w$$

である前記のインクジェット記録方法。

4. 着色顔料インクが界面活性剤を含み、該界面活性剤を、前記第2ステップにて形成される凝集膜を通過して反応液中に拡散させることによって、前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスが行われる前記のインクジェット記録方法。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明のインクジェット記録方法について、図3及び4を用いて説明していく。

#### 【0018】

図3は、本発明の基本的な概念を示したものである。図3(a)は、記録媒体10の上面又は上方で反応液20と着色顔料インク30を接触させる第1ステップを表しており、予め反応液20を付与してある記録媒体10に、着色顔料インク30を付与させて反応液20と接触した瞬間を示している。

#### 【0019】

反応液20の付与方法は、本発明では特に規定しないが、従来技術であるインクジェット法による付与やローラによる塗布等が好適に使用できる。また、本発明の第1ステップである記録媒体10の上面及び上方で反応液20と着色顔料インク30を接触させるためには、記録媒体10に付与される反応液20が記録媒体10に浸透する前に着色顔料インク30を付与する必要がある、反応液20が記録媒体10に対して低い浸透性を有していれば、着色顔料インク30を付与するまでの時間がある程度置くことができるため好適な印字条件を設定できる。

#### 【0020】

記録媒体10に対して反応液20を低い浸透性にするには、浸透促進剤となる界面活性剤等の添加量を抑制することで達成することができる。一方、記録媒体10に対して反応液20の浸透性について評価する一つの手法としてブリストー

法がある。プリストー法はJAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No. 51の『紙及び板紙の液体吸収性試験方法』に記載され、濡れ時間 $T_w$ 、吸収係数 $K_a$  ( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ ) と粗さ指数 $V_r$  ( $\text{mL}/\text{m}^2$ ) が定義されており、多くの市販図書に説明があるため、ここでの詳細な説明は省略するが、吸収曲線の例のみを図4に示す。

#### 【0021】

反応液20は、この濡れ時間 $T_w$ が経過した頃から記録媒体10に浸透を開始しはじめる。よって浸透が完全に終了しない時間までに着色顔料インク30を付与して反応液20と接触させることで、記録媒体の上方又は上面で接触させることができる。

#### 【0022】

よって、反応液20と着色顔料インク30を記録媒体10に付与する時間差を $T_d$ としたときに、この濡れ時間 $T_w$ との関係が、

$$T_d < 2.0 \times T_w$$

である印字条件、好ましくは、反応液20が記録媒体10に浸透を開始する前とした、

$$T_d < 1.0 \times T_w$$

である印字条件によって、記録媒体10の上面又は上方で反応液10と着色顔料インク30を接触させることが達成される。

#### 【0023】

但し、本発明における濡れ時間 $T_w$ の算出方法は、図4に示すように、吸収係数 $K_a$ を算出するための最小二乗法による近似直線Aと、液体の転移量 $V$ 、粗さ指数 $V_r$ で表される $V = V_r$ の直線Bとの交点ABまでの時間としている。

#### 【0024】

次いで、図3 (b) 及び (c) は、反応液と着色顔料インクが接触した界面で瞬時に凝集膜31bを形成させる第2ステップを表している。第2ステップは、第1ステップ直後、瞬時に凝集膜31bを形成することにより、本発明の特徴の一つである。

#### 【0025】

凝集膜 31b を形成するには、着色顔料インク 30 中に含有されている成分と反応して凝集を起こさせる必要があり、反応液中に、多価金属イオンを含有させて凝集させる方法、反応液を低 pH にして酸析現象を利用する方法、カチオン性有機物質を含有させて凝集させる方法等を単独使用又は併用することができるが、ここでは反応速度の速い多価金属イオン 21 を反応液 20 に含有させた方法で説明していく。

#### 【0026】

凝集膜 31b を瞬時に形成させるには、多価金属イオン 21 と着色顔料インク 30 中のカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等とが衝突することによって反応を起こすため、衝突確率を高めること、即ち、反応液 20 に含有される多価金属イオン 21 は、着色顔料インク 30 中の多価金属イオン 21 と反応する逆極性イオンの総電荷濃度より多く含有させることにより達成される。

#### 【0027】

ここでの総電荷濃度とは、反応液では単位質量当たりにおける多価金属イオンの数を、着色顔料インクでは単位質量当たりにおけるカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等の逆極性イオンの数で定義している。このようにすることで、図 3 (a) で示す反応液 20 と着色顔料インク 30 とが接触した直後の接触界面では、着色顔料インク 30 が反応液 20 に衝突する衝撃により、着色顔料インク 30 と反応液 20 のそれぞれを構成する組成成分が界面近傍で混合される。

#### 【0028】

図 3 (b) で示すように、高い衝突確率のために瞬時に着色顔料インク 30 中のカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等と多価金属イオンの結合が起こり、分散状態にある顔料粒子 31 の電氣的斥力を消失させた顔料粒子 31a ができ、図 3 (c) で示すように、顔料粒子 31a 同士の間働くファンデルワールス引力により、急速に顔料粒子 31a 同士による凝集膜 31b が形成される。

#### 【0029】

瞬時に形成された凝集膜 31b の特徴は、顔料粒子同士が凝集したものである

ことから完全に何も通さない膜ではなく、顔料粒子間を通して、顔料粒子より小さい着色顔料インク 30 中の界面活性剤 32、溶媒、そして反応液中の多価金属イオン 21、溶媒は少なくとも通すことができる。

#### 【0030】

次に、図 3 (d)、(e) 及び (f) は、着色顔料インク 30 中の分散状態にある顔料粒子 31 を凝集膜 31b 上に凝集及び／又は堆積させるプロセスと、記録媒体 10 に対する反応液 20 の浸透性を促進させるプロセスと、凝集膜 31b を記録媒体 10 の表面に定着させるプロセスをほぼ同時に進行させる第 3 ステップを時系列的に表したものである。

#### 【0031】

図 3 (d) のように着色顔料インク 30 中の分散状態にある顔料粒子 31 は、反応液 20 中の余剰にある多価金属イオン 21 と順次衝突して反応し、電気的斥力を消失して、顔料粒子同士がファンデルワールス力により凝集膜 31b 上に凝集及び／又は堆積する。

#### 【0032】

これと並行して、着色顔料インク 30 中に含有される界面活性剤 32 に代表される浸透促進剤と溶媒が凝集膜 31b を介して反応液 20 中に拡散していき、拡散に伴って、記録媒体 10 に対して低い浸透性を有している反応液 20 は、普通紙への浸透性が高まり、反応液 20 中の溶媒成分及び着色顔料インク 30 中の溶媒成分が記録媒体 10 に速やかに浸透していく。

#### 【0033】

このような浸透促進剤の拡散と反応液の浸透性の変化が、本発明のもう 1 つの特徴である。そして、このプロセスが進行した状態が図 3 (e) であり、最終的には図 3 (f) で示すように、凝集膜 31b が記録媒体 10 の表面に覆い被さるように定着される。この第 3 ステップにより、反応液 20 と着色顔料インク 30 の混合液体成分は記録媒体 10 に速やかに浸透していくこと、即ち、速い定着が達成でき、また、記録媒体の表面に覆い被さるように定着された顔料粒子からなる凝集膜 31b により高い発色性が達成でき、2 つ課題を同時に満足することを可能としている。

## 【0034】

一方、本発明の特徴のそれぞれが欠落した場合について説明する。先ず記録媒体10の上面又は上方で反応液20と着色顔料インク30を接触させる第1ステップにおいて、記録媒体10の上面又は上方でない場合について説明する。反応液20を記録媒体10に含浸させて着色顔料インク30と反応させると、殆どの反応は記録媒体10中で起こるため、顔料粒子の分布は記録媒体10の表面よりも内部に多くなり、このことにより発色性は低下する問題が発生する。そして記録媒体の裏面から着色剤が透けてみえる裏抜け問題も発生する。

## 【0035】

また、記録媒体10に対して反応液20の浸透性が高い場合、着色顔料インクを付与するまでの時間を短くしなければならない。これは印字条件の条件設定範囲を狭くすることを意味している。例えば、反応液20を付与した後に黒色顔料インク、カラー着色顔料インクを順次付与させていく記録方法において、黒色顔料インクと複数の着色顔料インクの全てを短い時間に付与しなければならず、記録装置の駆動を高速に行わなければならない等の不都合が生じてくる。

## 【0036】

更に反応液20の浸透性は記録媒体10により異なるため、異なる記録媒体10では記録媒体10に依存した画像が形成される可能性があり、安定した記録物を得られないことが懸念される。更に黒色顔料インク、カラー顔料インクとの反応速度の違いにより、記録媒体10の上面又は上方で接触させたとしても、記録媒体10の表面ではなく、記録媒体に浸透してから反応が終了する可能性もあり、これも、また、安定した記録物を得られない可能性がある。

## 【0037】

次に、本発明の特徴の一つに挙げた凝集膜31bが瞬時に形成されることに対して、もし、凝集膜31bが瞬時に形成されない場合について説明する。顔料粒子が電氣的斥力を消失して凝集しても膜状にならず、いくつかの顔料粒子同士が集まった細かい凝集物を形成する場合がある。本発明者らの検討では、この凝集物の大きさは10 $\mu$ m以下の場合が多く、このように形成された細かい凝集物は、反応液20と着色顔料インク30の液体成分が浸透するに伴って、殆どの凝集

物が液体成分と一緒に記録媒体10の繊維間に流れていくことが分かっている。このため定着性は優れていても、発色性が低下した記録物になってしまう問題の恐れがある。

#### 【0038】

次に、本発明の特徴のもう一つに挙げた凝集膜31bを介して着色顔料インク中の浸透促進剤が反応液10中に拡散することと、反応液の浸透性の変化であるが、もし、凝集膜31bを形成しても凝集膜31bを介して浸透促進剤が反応液10中に拡散しなかった場合は、反応液の浸透性が変化せず、そして着色顔料インク30の液体成分も凝集膜31b上に保持されるために、印字部は長時間かけて溶媒を乾燥させることになり、定着性が低くなってしまう問題が発生してしまう。浸透促進剤がない場合は、反応液20の浸透性は変化しないために、印字部は長時間に渡って液体を保持することになり定着性が低下する問題が発生する。

#### 【0039】

以上に述べてきたように、本発明における3つのステップのうち1つが欠けても本発明の目的である高い定着性と高い発色性を両立しつつ、ブリーディングを改善する方法は成立せず、3つのステップの全てが揃ってはじめて本発明の目的を満足する。

#### 【0040】

次に、本発明における反応液について説明する。本発明における反応液に含有される着色顔料インクと反応する反応剤として、最も好適なものとして多価金属塩が挙げられる。多価金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成される。そして反応液中では、該多価金属塩の少なくとも一部が解離している。

#### 【0041】

多価金属イオンの具体例としては、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Zn}^{2+}$ 等の二価金属イオン、そして $\text{Fe}^{3+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ 等の三価金属イオンが挙げられる。また、陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等が挙げられる。瞬時に反応させて凝集膜を形成するために、反応液中の多価金属イオンの総電荷濃度は、着色顔料インク中の逆極性イオンの総電荷濃度の2倍以上であることが望まし

い。

#### 【0042】

本発明における反応液に使用できる水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。本発明における反応液中における上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、反応液全質量の5～60質量%、更に好ましくは、5～40質量%が好適な範囲である。

#### 【0043】

また、本発明における反応液には、更に必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤を適宜配合してもかまわないが、浸透促進剤として機能する界面活性剤の選択と添加量は、記録媒体に対する反応液の浸透性を抑制する上で注意が必要である。更に本発明における反応液は、無色であることがより好ましいが、記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上のような本発明における反応液の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近での粘度が1～30cps.の範囲となるように調整されたものが好ましい。

#### 【0044】

次に着色顔料インクについて説明する。本発明で使用される着色顔料インクの顔料は、着色顔料インク的全質量に対して、質量比で1～20質量%、好ましく

は2～12質量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色の顔料としてはカーボンブラックが挙げられ、例えば、ファース法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15～40nm、BET法による比表面積が50～300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40～150ml/100g、揮発分が0.5～10%、pH値が2～9等の特性を有するものが好ましく用いられる。

#### 【0045】

このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（以上、コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（以上キャボット製）、Color Black FW1、COLOR Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することができる。

#### 【0046】

また、イエローの顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタの顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンの顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment B



Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられる。勿論、本発明は、これらに限られるものではない。また、以上の他、自己分散型顔料等、新たに製造された顔料も、勿論、使用することが可能である。

#### 【0047】

また、顔料の分散剤としては、水溶性樹脂ならどのようなものでもよいが、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000～15,000の範囲のものを使用する。このような分散剤として、具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性の重合性単量体）からなるブロック共重合体、或いは、ランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。

#### 【0048】

或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することができる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、着色顔料インク的全質量に対して0.1～5質量%の範囲で含有させるのが好ましい。

#### 【0049】

特に、上記したような顔料が含有されている着色顔料インクの場合には、着色顔料インクの全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。このようなものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れた着色顔料インクとすることができるので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7～10のpH範囲とするのが望ましい。

## 【0050】

この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記したような顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

## 【0051】

本発明で使用される顔料が含有された着色顔料インクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

## 【0052】

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル

が好ましい。

#### 【0053】

上記したような水溶性有機溶剤の着色顔料インク中の含有量は、一般的には、着色顔料インクの全質量の3～50質量%の範囲、より好ましくは3～40質量%の範囲で使用する。また、使用される水の含有量としては、着色顔料インクの全質量の10～90質量%、好ましくは30～80質量%の範囲とする。

#### 【0054】

また、本発明における着色顔料インクとしては、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つ着色顔料インクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することができる。特に浸透促進剤として機能する界面活性剤は、記録媒体に反応液と着色顔料インクの液体成分を速やかに浸透させる役割を担うための適量を添加する必要がある。添加量の例としては、0.05～10質量%、好ましくは0.5～5質量%が好適である。

#### 【0055】

アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することができるが、記録媒体に対する反応液の吸収係数 $K_{as}$ と、前記記録媒体に対する着色顔料インクの吸収係数 $K_{ai}$ との関係が、

$$K_{as} < 1.5 \times K_{ai}$$

にすること、好ましくは、

$$K_{as} < 2.0 \times K_{ai}$$

にすることで、記録媒体に反応液と着色顔料インクの液体成分を速やかに浸透させることができる。

#### 【0056】

上記したような顔料が含有された着色顔料インクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂と水とが少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、混合攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤及び上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用する着

色顔料インクとする。

#### 【0057】

尚、分散剤として前記したようなアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

#### 【0058】

また、顔料が含有されている着色顔料インクの作製方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し、分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うのが効果的である。即ち、このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することができるため、好ましい。

#### 【0059】

上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用される。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

#### 【0060】

また、顔料が含有されている着色顔料インクをインクジェット記録方法では、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料を用いるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルタや遠心分離機等で分級すること、及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

#### 【0061】

次に本発明のインクジェット記録方法について説明する。上記した構成を有する反応液と着色顔料インクの液体組成物を適用することが好適な液体組成物カー

トリッジ、記録ユニット、インクジェット記録装置、及びこれらの装置に好適に用いられる液体吐出ヘッドの構成の具体例を説明する。

#### 【0062】

図1は、本発明で使用するインクジェット記録装置に好適な、吐出時に気泡を大気と連通する吐出方式のインクジェット記録ヘッドとしての液体吐出ヘッド、及びこのヘッドを用いる液体吐出装置としてのインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図である。

#### 【0063】

図1においては、インクジェットプリンタは、ケーシング1008内に長手方向に沿って設けられる記録媒体としての用紙1028を、図中に示した矢印Pで示す方向に間欠的に搬送する搬送装置1030と、該搬送装置1030による用紙1028の搬送方向Pに略直交する矢印S方向に略平行に、ガイド軸1014に沿って往復運動せしめられる記録部1010と、記録部1010を往復運動させる駆動手段としての移動駆動部1006とを含んで構成されている。

#### 【0064】

移動駆動部1006は、所定の間隔をもって対向配置される回転軸に配されるプーリ1026a、1026b、及びプーリに巻きかけられるベルト1016、ローラユニット1022a、1022b、及びローラユニットに略平行に配置され記録部1010のキャリッジ部材1010aに連結されるベルト1016を順方向及び逆方向に駆動させるモータ1018、とを含んで構成されている。

#### 【0065】

モータ1018が作動状態とされてベルト1016が図1の矢印R方向に回転したとき、記録部1010のキャリッジ部材1010aは、図1の矢印S方向に所定の移動量だけ移動される。また、モータ1018が作動状態とされてベルト1016が図中に示した矢印R方向とは逆方向に回転したとき、記録部1010のキャリッジ部材1010aは、図1の矢印S方向とは反対の方向に所定の移動量だけ移動されることとなる。

#### 【0066】

更に、移動駆動部1006の一端部には、キャリッジ部材1010aのホーム

ポジションとなる位置に、記録部1010の吐出回復処理を行うための回復ユニット1026が、記録部1010のインク吐出口配列に対向して設けられている。

#### 【0067】

記録部1010は、インクジェットカートリッジ（以下単に「カートリッジ」という場合がある）1012Y、1012M、1012C及び1012Bが各色、例えば、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック顔料を含有した着色顔料インクとして、1012Sが反応液として、キャリッジ部材1010aに対して着脱自在に備えられる。

#### 【0068】

図2は、上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示す。本例におけるカートリッジ1012は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド100と、インク等の液体を収容する液体タンク1001とで主要部が構成されている。

#### 【0069】

インクジェット記録ヘッド100は、液体を吐出するための多数の吐出口832が形成されており、液体組成物等の液体は、液体タンク1001から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド100の共通液室（不図示）へと導かれるようになっている。図2に示したカートリッジ1012は、インクジェット記録ヘッド100と液体タンク1001とを一体的に形成し、必要に応じて液体タンク1001内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド100に対し、液体タンク1001を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

#### 【0070】

本発明の記録方法は、特にインクジェット記録方式の中でも、熱エネルギーを利用して飛翔的液滴を形成し、記録を行うインクジェット方式の記録ヘッドや記録装置において、優れた効果をもたらすものである。その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4,723,129号明細書及び同第4,740,796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。

## 【0071】

この方式は、いわゆるオンデマンド型及びコンティニュアス型の何れにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して膜沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的に、この駆動信号に一对一に対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長及び収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの液滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行なわれるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

## 【0072】

この際のパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4, 463, 359号明細書及び同第4, 345, 262号明細書に記載されているようなものが適している。尚、上記熱作用面の温度上昇率についての発明に関する米国特許第4, 313, 124号明細書に記載されている条件を採用すると、更に、優れた記録を行なうことができる。

## 【0073】

本発明で使用するインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録装置を構成する記録ヘッドの構成としては、上記に挙げた各明細書に開示されているような吐出口、液路及び電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路又は直角液流路）の他に、熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4, 558, 333号明細書及び米国特許第4, 459, 600号明細書を用いた構成のものを使用することも好ましい。

## 【0074】

加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-1384

61号公報に基づいた構成としても有効である。

#### 【0075】

更に、記録装置が記録できる最大範囲の記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個の記録ヘッドとしての構成の何れでもよい。

#### 【0076】

加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、或いは記録ヘッド自体に一体的にインクタンクが設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドを用いることもできる。

#### 【0077】

また、本発明のインクジェット記録装置に設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段等を付加することは、本発明の効果を一層安定できるので好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャッピング手段、クリーニング手段、加圧或いは吸引手段、電気熱変換体或いはこれとは別の加熱素子、或いはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードを行うことも安定した記録を行うために有効である。

#### 【0078】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」又は「%」とあるものは特に断わらない限り質量基準である。

先ず下記に述べるようにして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、及びイエロー(Y)の各色インクである着色顔料インクを得た。

(着色顔料インク)

<顔料分散液の作製>



- ・ スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体  
(酸価 240、重量平均分子量 = 5,000)

1. 5部

- ・ モノエタノールアミン

1. 0部

- ・ ジエチレングリコール

5. 0部

- ・ イオン交換水

81. 5部

## 【0079】

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・ 分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械製)
- ・ 粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径
- ・ 粉碎メディアの充填率：50% (体積比)
- ・ 粉碎時間：3時間

更に、遠心分離処理 (12,000rpm、20分間) を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液とした。

## 【0080】

## &lt;着色顔料インクK1の作製&gt;

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製して着色顔料インクとした。このときの表面張力は34mN/mであった。

- ・ 上記顔料分散液 30. 0部
- ・ グリセリン 10. 0部
- ・ エチレングリコール 5. 0部
- ・ N-メチルピロリドン 5. 0部
- ・ エチルアルコール 2. 0部
- ・ アセチレノールEH (川研ファインケミカル製) 1. 0部

・イオン交換水

47.0部

【0081】

(着色顔料インクC1、M1、Y1)

着色顔料インクK1の調製の際に使用したカーボンプラック(MCF88、三菱化成製)10部を、下記表1の顔料に代えた以外は、着色顔料インクK1の調製と同様にして顔料を含有した着色顔料インクC1、M1及びY1を調製した。

【0082】

表1

着色顔料インクC1	ピグメントブルー15
着色顔料インクM1	ピグメントレッド7
着色顔料インクY1	ピグメントイエロー74

【0083】

<着色顔料インクK2の作製>

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製して着色顔料インクとした。このときの表面張力は51mN/mであった。

・上記顔料分散液	30.0部
・グリセリン	10.0部
・エチレングリコール	5.0部
・N-メチルピロリドン	5.0部
・エチルアルコール	2.0部
・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1部
・イオン交換水	47.9部

【0084】

(着色顔料インクC2、M2、Y2)

着色顔料インクK2の調製の際に使用したカーボンプラック(MCF88、三菱化成製)10部を、下記表2の顔料に代えた以外は、着色顔料インクK2の調

製と同様にして顔料を含有した着色顔料インク C2、M2 及び Y2 を調製した。

# 【0085】

表2

着色顔料インク C2	ピグメントブルー 15
着色顔料インク M2	ピグメントレッド 7
着色顔料インク Y2	ピグメントイエロー 74

# 【0086】

(反応液 S1～S6)

次に下記の成分を混合溶解した後、更にポアサイズが  $0.22\mu\text{m}$  のメンブレ  
ンフィルター (商品名: フロロポアフィルター、住友電工製) にて加圧濾過し、  
pH が 3.8 に調整されている反応液 S1 を得た。同様に、下記表 3 に示す組成  
の反応液 S2～S6 を調製した。

# 【0087】

表3

(単位: 部)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
ジエチレングリコール	10	10	10	10	10	10
メチルアルコール	5	5	5	5	5	5
硝酸 Mg	3	3	3	3	3	0.5
アセチレノール EH (川研ファインケミカル社製)	0.1	0.3	0.5	1	2	0.1
イオン交換水	81.9	81.7	81.5	81	80	84.4

# 【0088】

次に、反応液 S1 から S5 の塗れ時間  $T_w$  (msec) をブリストー法により  
測定した。測定には、動的浸透性試験装置 (東洋精機製作所製) を用いて吸収係  
数  $K_a$  を粗さ指数とともに測定した。測定した塗れ時間  $T_w$  (msec) の結果  
を表 4 に示す。ここで濡れ時間  $T_w$  の算出方法は、図 4 に示すように、吸収係数  
 $K_a$  を算出するための最小二乗法による近似直線 A と、液体の転移量 V、粗さ指

数  $V_r$  で表される  $V = V_r$  の直線 B との交点 A B までの時間とした。

【0089】

表4：塗れ時間  $T_w$

反応液	塗れ時間 (単位：ミリ秒)
S1	90
S2	75
S3	30
S4	7
S5	2

【0090】

〔実施例1〕

反応液 S1 と、着色顔料インク K1、C1、M1、Y1 を用いて、普通紙である PB 用紙（キヤノン製）に反応液 S1 を先に付与させた後、反応液 S1 と着色顔料インク K1、C1、M1、Y1 とを付与させるまでの時間差  $T_d$  を順に 5、10、15、20 ミリ秒となるように反応液 S1 と接するように着色顔料インク K1、C1、M1、Y1 を付与させて印字物 1A を作成した。

【0091】

ここで用いた記録ヘッドは、1, 200 dpi の記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数 15 kHz とした。また、1 ドット当たりの吐出体積は、夫々 4 pl のヘッドを使用した。また、印字テストの際の環境条件は、25℃/5% RH に統一してある。

【0092】

作成した印字物のブリーディングはよく、色間の滲みはなかった。そして印字してから約 5 秒経過後に別の紙のエッジ部で印字部を擦ったところ、印字画像が流れることはなかった。また、印字部の光学濃度を反射濃度計 RD-19I（Gretag Macbeth 製）で測定したところ、着色顔料インク K1、C1、M1、Y1 の順に、1.2、1.1、1.2、1.1 の反射濃度を得た。

## 【0093】

## [比較例1]

反応液はなしで着色顔料インクK1、C1、M1、Y1を用いて、普通紙であるPB用紙（キヤノン製）に着色顔料インクK1、C1、M1、Y1を付与させて印字物1Bを作成した。

## 【0094】

実施例1と同様な評価をしたところ、印字画像が流れることはなかったが、反射濃度は、着色顔料インクK1、C1、M1、Y1の順に、0.8、0.7、0.7、0.6であった。実施例1と比べると明らかに実施例1の方が発色性が高いことが分かった。

## 【0095】

## [比較例2]

次に反応液S6を用いて実施例1と同様な方法により印字物1Cを得た。そして実施例1と同様な評価をしたところ、印字画像が流れることはなかったが、反射濃度は、着色顔料インクK1、C1、M1、Y1の順に、0.95、0.8、0.9、0.8であった。作成した印字物のブリーディングは比較例1より良かったが、発色性は実施例1と比べると明らかに実施例1の方が高かった。

## 【0096】

また、実施例1と比較例1及び2で作成した印字物1A、1B、1Cを電界放射走査顕微鏡JSM-6700F（JEOL製）により、5,000倍の倍率で印字物の表面を観察したところ、表面に存在する顔料粒子の量は、印字物1A、1B、1Cの発色性の順と同じであり、印字物1Aが最も多く、普通紙の繊維上面にまで顔料粒子が定着していた。

## 【0097】

## [比較例3]

次に、実施例1において、着色顔料インクK1、C1、M1、Y1を着色顔料インクK2、C2、M2、Y2に代えて、実施例1と同様な手法で印字物1Dを作成した。そして実施例1と同様に別の紙のエッジ部で印字部を擦ったところ印字画像が流されて画像が乱れた。更に60秒後に擦った場合でも印字画像は乱れ

た。よって定着性が低い結果となった。

#### 【0098】

このときの実施例1のPB紙に対する反応液S1の吸収係数と、着色顔料インクK1、C1、M1、Y1の吸収係数の比が2.6から3.2であったのに対して、比較例3のPB紙に対する反応液S1の吸収係数と、着色顔料インクK2、C2、M2、Y2の吸収係数の比は1.0から1.2であった。この吸収係数の比の違いにより、反応液の浸透性が変化しなかったために比較例3では定着性が悪かった結果となった。

#### 【0099】

##### [実施例2]

作製した着色顔料インクC1と、反応液S1を用いて、普通紙であるPB用紙（キヤノン製）に反応液S1を先に付与させた後、反応液S1と着色顔料インクC1を付与させるまでの時間差Tdの条件を変化させながら、反応液S1に接するように着色顔料インクC1を付与させて幾つかの印字物を作成した。

#### 【0100】

変化させた時間差Tdは、5、10、20、50、80、140、180ミリ秒とした。ここで用いた記録ヘッドは、1,200dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数15kHzとした。また、1ドット当たりの吐出体積は、夫々4plのヘッドを使用した。また、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

#### 【0101】

##### [実施例3]

実施例2と同様な手法で、反応液S1をS2に代えて、時間差Tdを5、10、20、50、80、140ミリ秒として印字物を作成した。

##### [実施例4]

実施例2と同様な手法で、反応液S1をS3に代えて、時間差Tdを5、10、20、50ミリ秒として印字物を作成した。

#### 【0102】

##### [実施例5]

実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 4 に代えて、時間差 T d を 5、10 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 4]

実施例 2 と同様な手法で、時間差 T d を 300 ミリ秒として印字物を作成した。

【0103】

[比較例 5]

実施例 3 と同様な手法で、時間差 T d を 180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 6]

実施例 4 と同様な手法で、時間差 T d を 80、140、180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

【0104】

[比較例 7]

実施例 5 と同様な手法で、時間差 T d を 20、50、80、140、180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

【0105】

[比較例 8]

実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 5 に代えて、時間差 T d を 5、10、20、50、80、140、180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

【0106】

次に実施例 2 ～ 5 及び比較例 4 ～ 8 で作成した印字物を下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。

1. 画像濃度

実施例 2 ～ 5、比較例 4 ～ 8 で作成したベタ画像について、反射濃度を反射濃度計にて測定した結果を表 5 に示す。

評価基準は以下の通りである。

◎：反射濃度が 1.0 以上。

○：反射濃度が 0.85 以上 1.0 未満。

×：反射濃度が 0.85 未満。

【0107】

表 5：時間差 Td と画像濃度の関係（各色共通）

反応液	時間差 Td (msec)							
	5	10	20	50	80	140	180	300
S1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
S2	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×
S3	◎	◎	◎	○	×	×	×	×
S4	◎	○	×	×	×	×	×	×
S5	×	×	×	×	×	×	×	×

【0108】

## 2. 裏抜け

画像濃度と同様にして裏抜けの評価を行った。但し測定する個所は、記録媒体の印字部の裏面を測定した。その結果を表 6 に示す。

評価基準は以下の通りである。

◎：反射濃度が、0.2 未満。

○：反射濃度が、0.2 以上 0.4 未満。

△：反射濃度が、0.4 以上 0.6 未満。

×



【0109】

表6: 時間差Tdと裏抜けの関係(各色共通)

反応液	時間差Td (msec)							
	5	10	20	50	80	140	180	300
S1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
S2	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×
S3	◎	◎	◎	○	×	×	×	×
S4	◎	○	×	×	×	×	×	×
S5	×	×	×	×	×	×	×	×

【0110】

以上を纏めると、画像濃度と裏抜けには相関があることが分かり、反応液S1からS5と記録媒体の物性を表した表4と、印字物の評価結果を表した表5と表6から、記録媒体に対する反応液S1からS5の塗れ時間Twと、着色顔料インクC1と反応液S1からS5とを付与させるまでの時間差Tdとの関係が、

$$Td < 2.0 \times Tw$$

であり、好ましくは、

$$Td < 1.0 \times Tw$$

となる実施例2～5において、画像濃度及び裏抜けに優れた画像を得ることができ、比較例4～8においては濃度が出なかった。

【0111】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の記録方法を用いることにより、普通紙に対して高い画像濃度、画像濃度の均一性が高く、ブリーディングのない、普通紙に対する裏抜けのない高画質なカラー画像が得られると同時に定着性及び印字品位ともに良好な画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 インクジェットプリンタの一例を示す概略斜視図。

【図2】 インクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図。

【図3】 本発明のインクジェット記録方法による記録媒体上でのインクの挙動を示した概略断面図。

【図4】 ブリストー法における吸収曲線。

【符号の説明】

10：記録媒体

10a：記録媒体の印字表面

20：反応液

21：多価金属イオン

30：着色顔料インク

31：分散状態にある顔料粒子

31a：電氣的斥力を消失した顔料粒子

31b：凝集膜

32：界面活性剤

100：インクジェット記録ヘッド

832：吐出口

1001：液体タンク

1006：移動駆動部

1008：ケーシング

1010：記録部

1010a：キャリッジ部材

1012：カートリッジ

1012Y、M、C、B、S：インクジェットカートリッジ

1014：ガイド軸

1016：ベルト

1018：モータ

1022a、1022b：ローラユニット

1024a、1024b：ローラユニット

1026：回復ユニット

1 0 2 6 a、1 0 2 6 b：プーリ

1 0 2 8：用紙

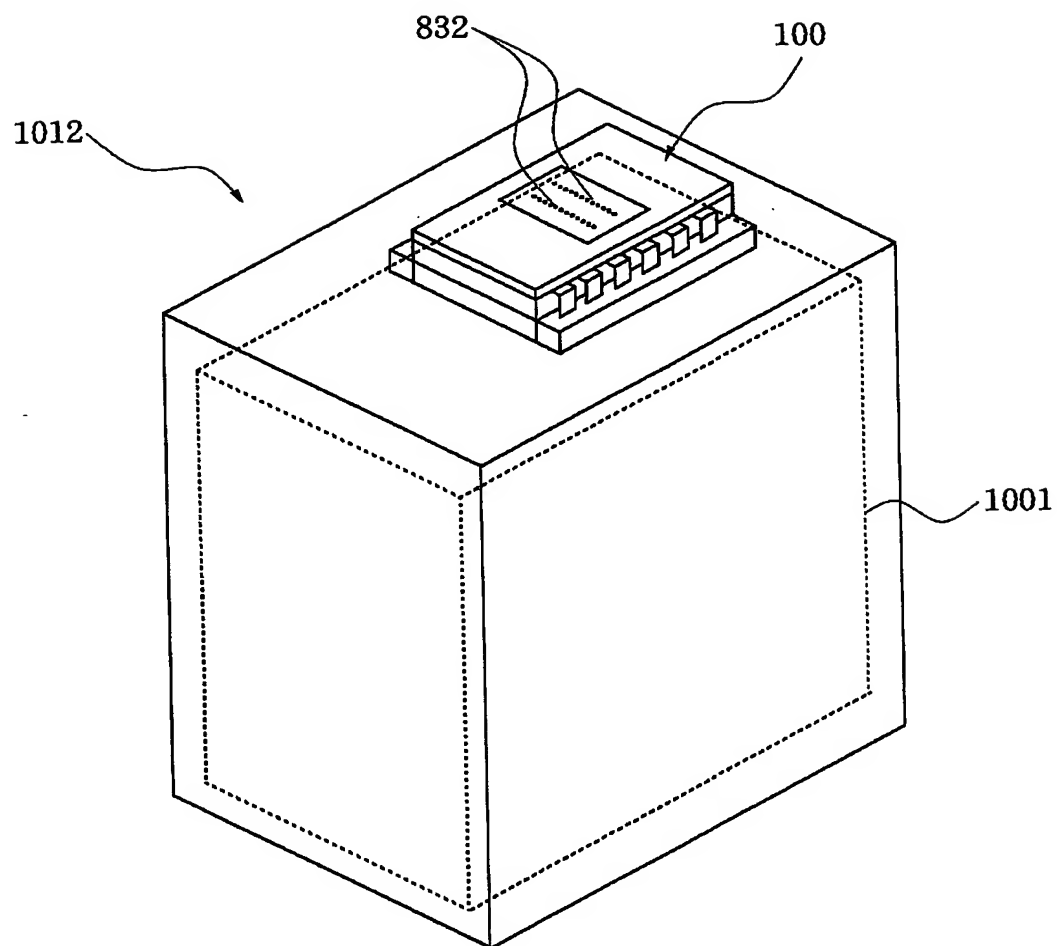
1 0 3 0：搬送装置

R：ベルトの回転方向

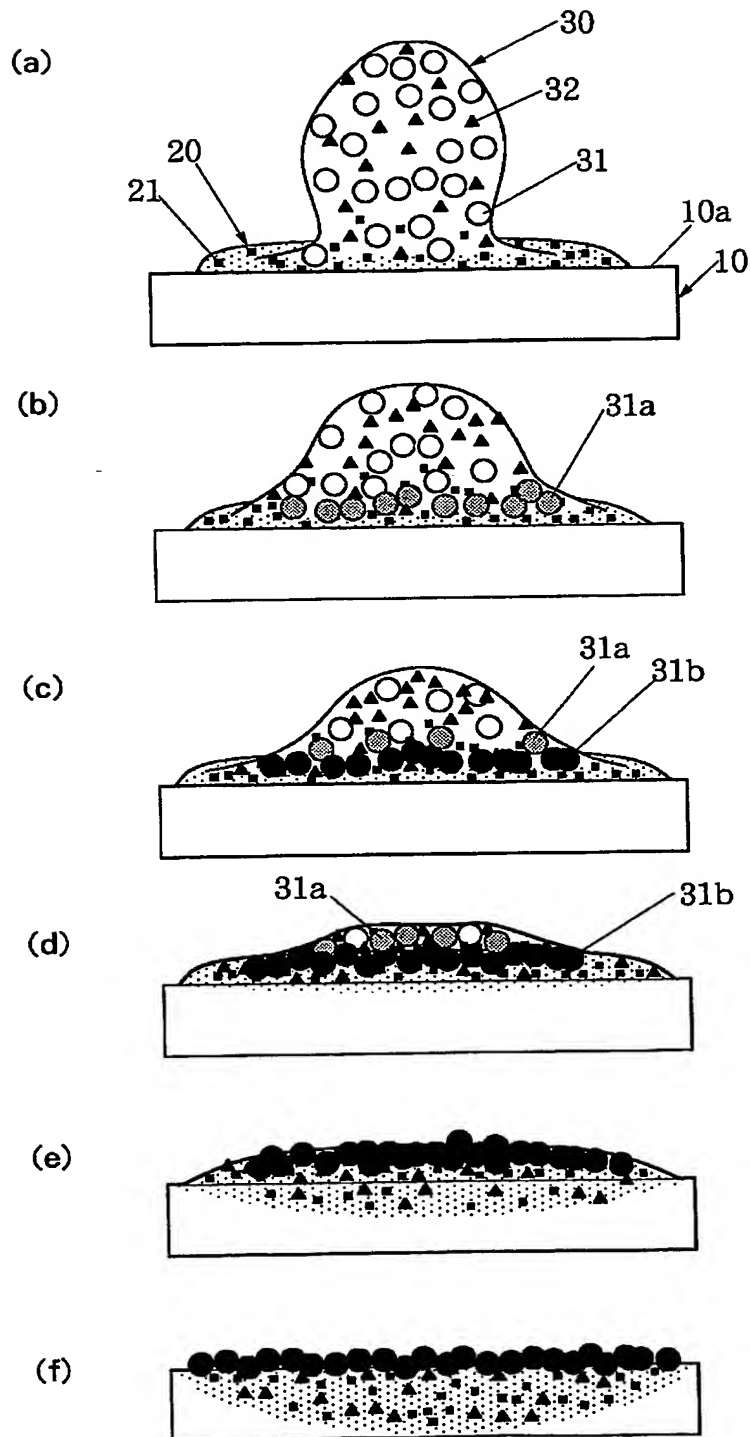
S：用紙の搬送方向と略直交する方向



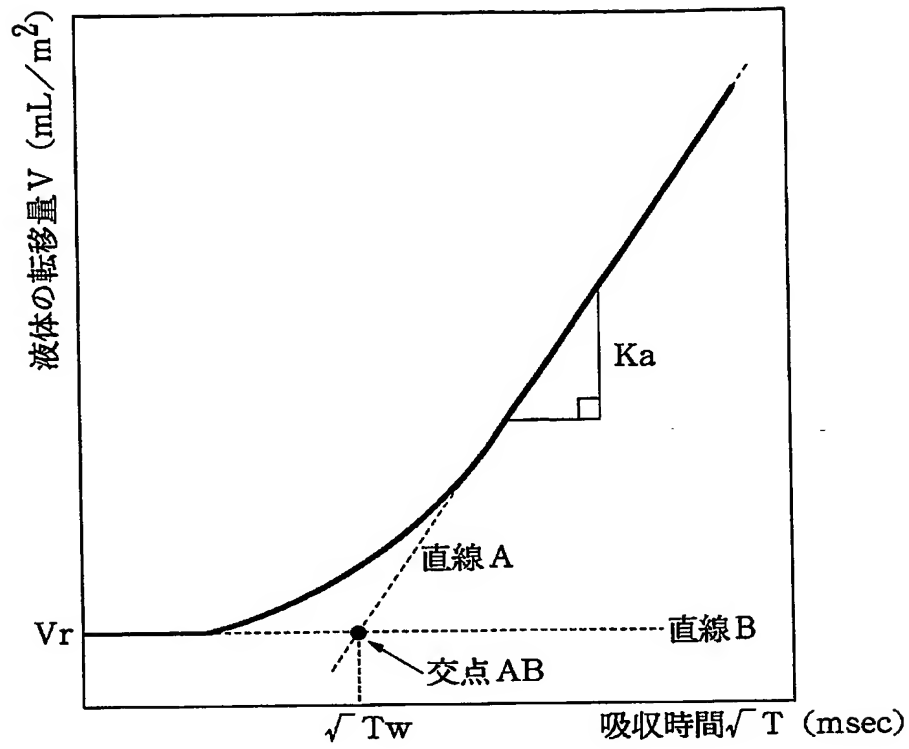
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリーディングを改善しつつ、定着性と発色性のどちらも犠牲にすることなく、また、記録媒体における着色インクの裏抜けの課題も満足し、且つ高速印字できるインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 記録媒体の上面又は上方で前記反応液と前記着色顔料インクを接触させる第1ステップと、前記反応液と前記着色顔料インクが接触した界面で瞬時に凝集膜を形成させる第2ステップと、分散状態にある顔料粒子を前記凝集膜上に凝集及び／又は堆積させるプロセスと、前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスと、前記凝集膜を前記記録媒体の表面に定着させるプロセスをほぼ同時に進行させる第3ステップとにより画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 図3



特願 2 0 0 2 - 3 1 1 4 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社